

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-256319

(P2000-256319A)

(43)公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコト* (参考)

C 0 7 D 209/86

C 0 7 D 209/86

4 C 2 0 4

// C 0 8 F 126/12

C 0 8 F 126/12

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-65200

(22)出願日 平成11年3月11日(1999.3.11)

(71)出願人 000108546

タイホー工業株式会社

東京都港区高輪2丁目21番44号

(71)出願人 593104615

仲矢 忠雄

大阪府茨木市北春日丘4丁目2-29

(72)発明者 仲矢 忠雄

大阪府茨木市北春日丘4丁目2-29

(72)発明者 山内 隆夫

東京都港区高輪2丁目21番44号 タイホー工業株式会社内

(74)代理人 100061642

弁理士 福田 武通 (外2名)

最終頁に続く

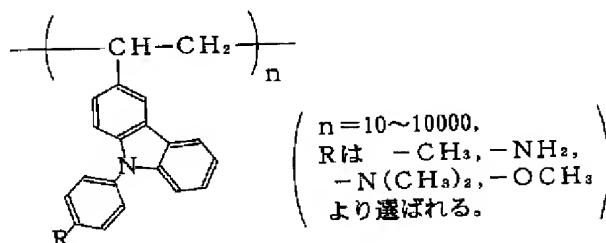
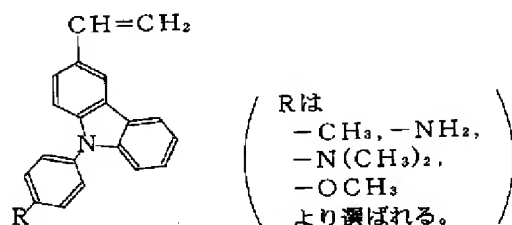
(54)【発明の名称】 新規単量体及び新規重合体並びにそれらの合成方法

(57)【要約】

【課題】 新規なカルバゾール誘導体よりなる新規単量体及び新規重合体並びにそれらの合成方法を提案する。

【解決手段】 一般式

【化15】



で示される新規重合体である。

で示されるカルバゾール誘導体よりなる新規単量体を重合した

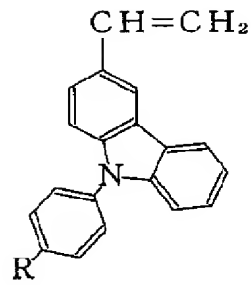
【化16】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

*【化1】

*



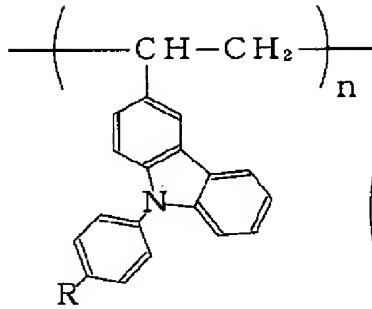
Rは
 $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$,
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{OCH}_3$
より選ばれる。

で示される新規単量体。

【請求項2】 一般式

※【化2】

※



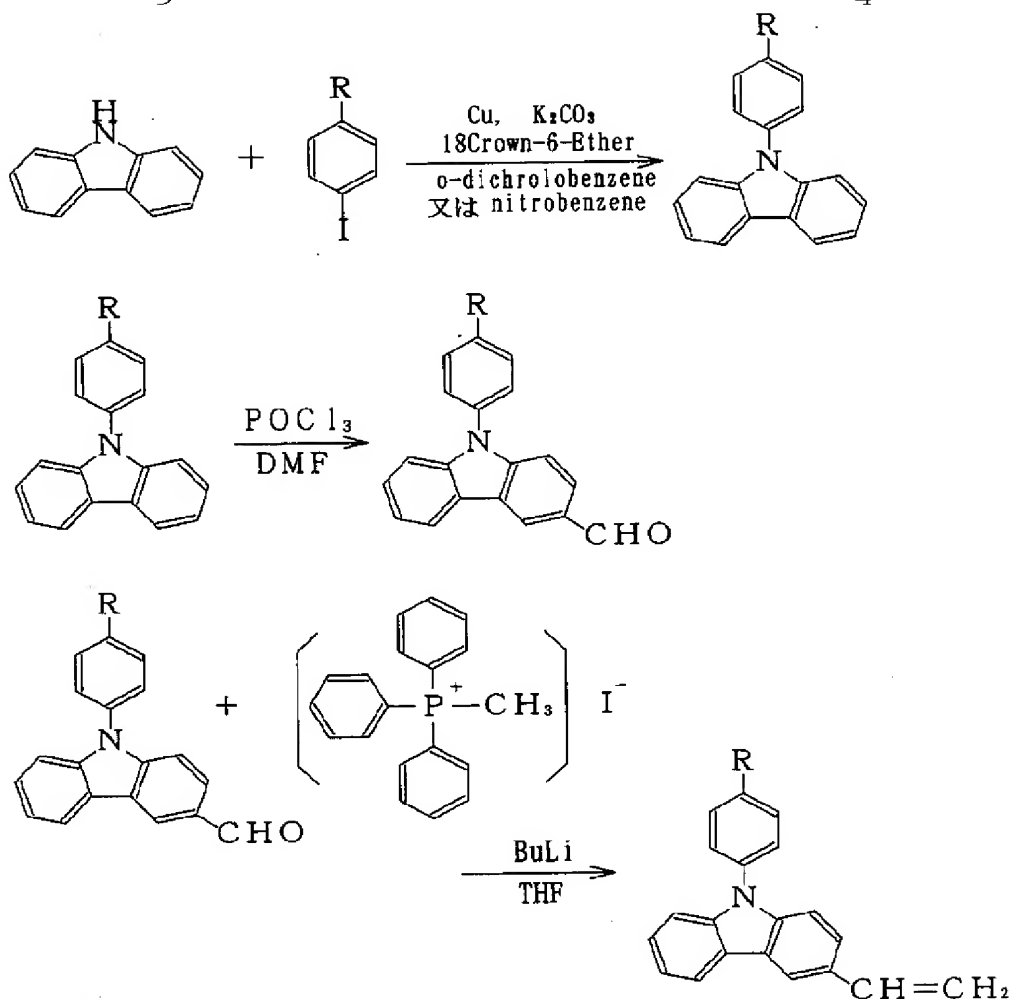
$n=10\sim10000$,
Rは $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$,
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$
より選ばれる。

で示される新規重合体。

【請求項3】 合成工程が

★【化3】

★

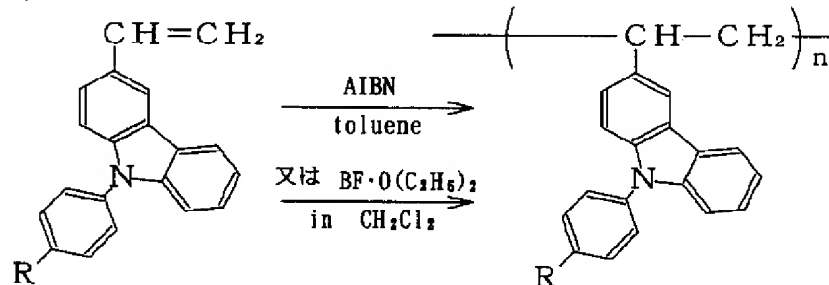


で示される新規単量体の合成方法。

【請求項4】 合成工程が

* 【化4】

* 30



で示される新規重合体の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

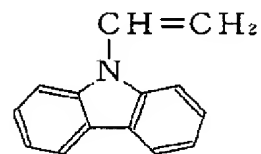
【発明の属する技術分野】本発明は、新規なカルバゾール誘導体よりなる新規単量体及び新規重合体並びにそれらの合成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりカルバゾール誘導体としてのビニルモノマーの例としては、

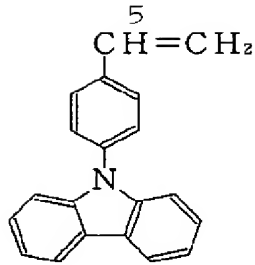
【化5】

※



なるビニルカルバゾール及びそのポリマーが知られており、そのポリマーが有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に用いられると記載されている文献等もある。また、本発明者等も

※50 【化6】



なる4-カルバゾールスチレン及びその重合体、さらにそれらの製造方法、並びに有機ELへの応用について、*

*特願平10-260328号に記載している。

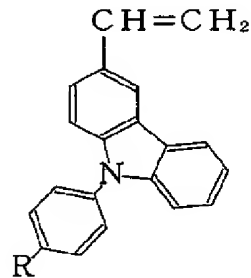
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、有機EL素子への応用が期待される従来になかったカルバゾール誘導体の発見及びその製造方法を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は前記目的に鑑み鋭意研究の末、見出されたものであり、一般式

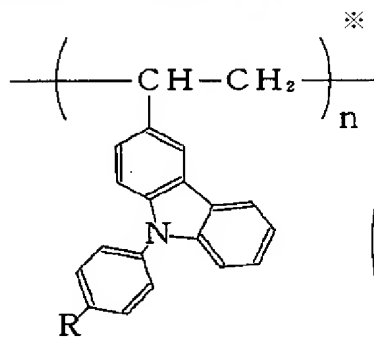
【化7】



Rは
 $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$,
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{OCH}_3$
より選ばれる。

で示されるカルバゾール誘導体よりなる新規単量体（モノマー）、及び一般式

20※【化8】



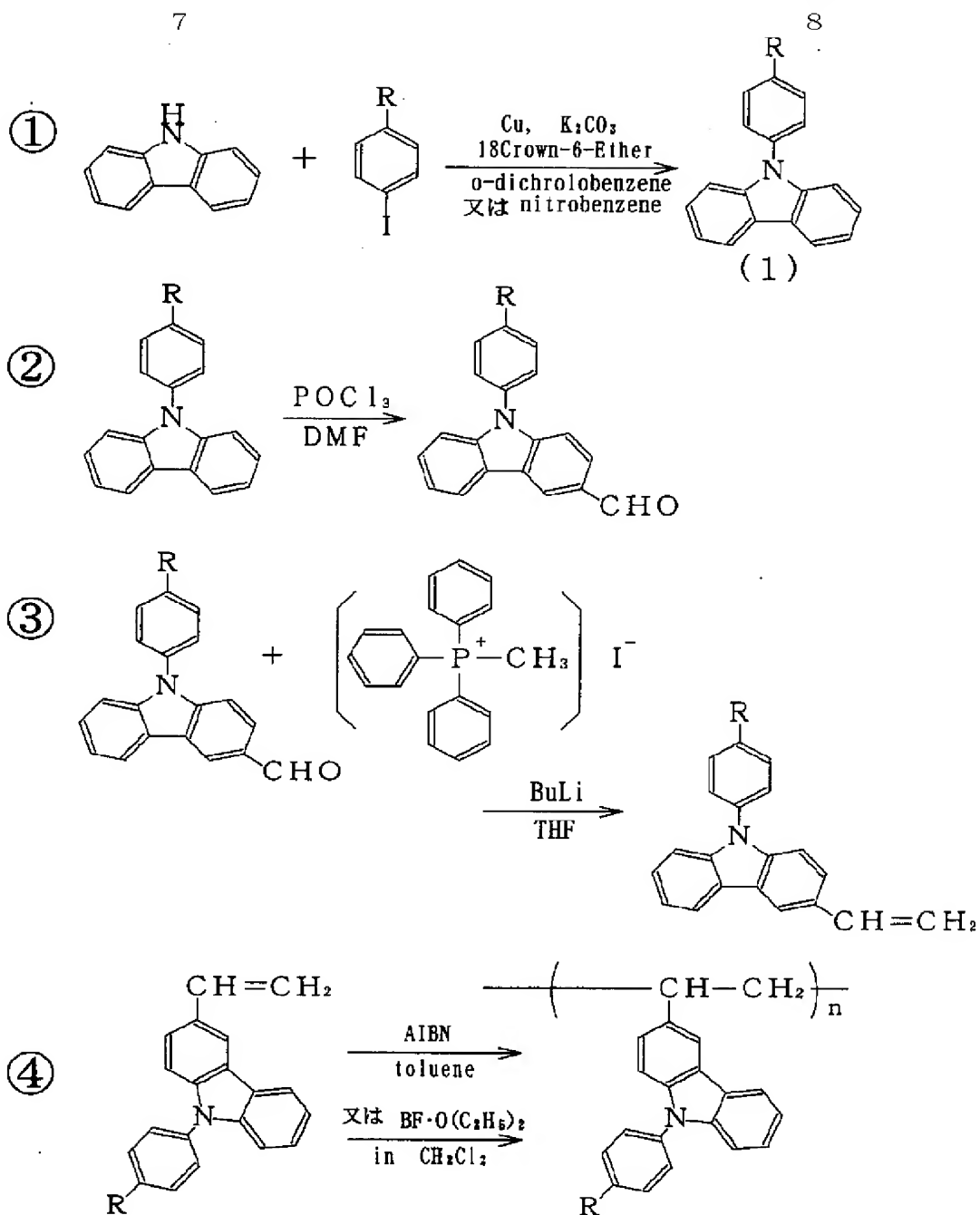
n=10~10000,
Rは $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$,
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$
より選ばれる。

で示される新規重合体（ポリマー）に関するものである。

【0005】また、本発明は、前記カルバゾール誘導体★

★であるモノマー及びポリマーの合成方法をも提案するものであり、これらは以下の工程を経て合成される。

【化9】

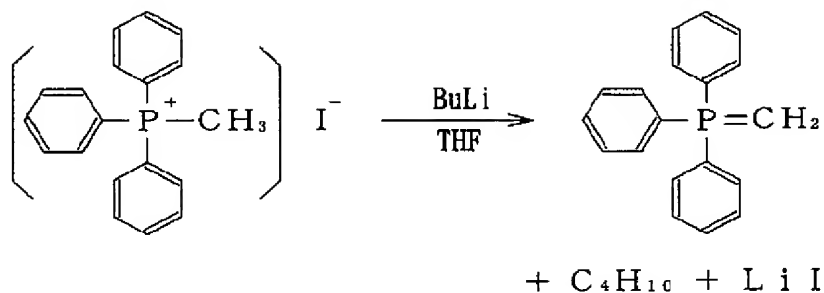


【0006】

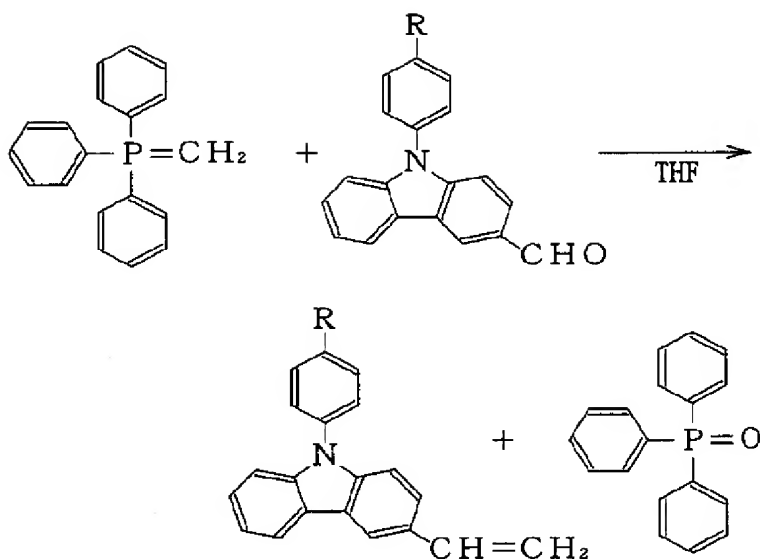
【発明の実施の形態】前記合成方法の第一の工程①では、カルバゾールとヨウ素化合物を前記条件下で反応させ、化合物（１）を合成させる。第二の工程②では、得られた化合物（１）を塩化ホスホリル（ POCl_3 ）及*

※びN、N-シメチルホルムアミド（DMF）を用いて芳香環への直接ホルミル化反応を行っている。第三の工程③では、実際には反応工程は以下に示すように二つあり、

【化10】

③-1⁹

③-2



の合成経路でカルバゾール誘導体（モノマー）が合成される。そして、第四の工程④では、このモノマーを重合してポリマーが合成されるのであるが、前記方法の他に一般の重合方法を用いても良い。

【0007】前記①～③の工程にて得られるカルバゾール誘導体モノマーは、各種機能性高分子材料の原料としての用途の他、多くの分野における応用原料として期待される。また、前記④の工程にて得られるポリマーは、

40

20000～30000cd/m²の輝度が得られており、有機EL素子の材料としても有用と考えられる。

【0008】

【実施例】実施例1

カルバゾール誘導体モノマー及びその重合物の合成

【0009】i. 第一段階反応；カルバゾールと1-メトキシ-4-ヨードベンゼンの反応

メカニカルスターラーと球管冷却管を取り付けた 200ml の三つ口フラスコの中へ1-メトキシ-4-ヨードベンゼン 25.0g (0.113mol) と、カルバゾール17.9g (0.107モ

*ル)、18-クラウン-6-エーテル9.7g (0.036mol)、炭酸カリウム16.7g (0.12mol)、銅1.2g (0.018mol) を加え、溶媒としてo-ジクロロベンゼンを加えてN₂ 気流中、シリコンオイルバスで 195℃まで加熱し、24時間攪拌し反応させた。反応終了後、高温の状態のまま、ヌッチェを用いて吸引濾過し、濾液をベンゼン溶媒中カラムクロマトグラフィーにかけ、分離後、エバポレーターで濃縮した後、真空加熱乾燥し、9-(4-(1-メトキシ)フェニル)カルバゾール13.6gを得た。収率は48.4%であった。

【0010】ii. 第二段階反応；9-(4-(1-メトキシ)フェニル)カルバゾールのホルミル化
メカニカルスターラーと球管冷却管を取り付けた 200ml の三つ口フラスコの中へN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 7.3g (0.1mol) と塩化ホスホリル (POCl₃) 15.3g (0.1mol) を室温中にて混合攪拌した後、続いて攪拌しながら9-(4-(1-メトキシ)フェニル)カルバゾール26.1g (0.1mol) をベンゼン等の溶媒に溶解して

* 50

添加し、90℃で4時間反応させた。反応終了後、氷冷水に加え、生成した沈殿物をベンゼンで抽出した。抽出ベンゼン液を Na_2SO_4 で脱水させ、ベンゼンを減圧除去した後、*n*-ヘキサンで再結晶させ、目的の9-(4-(1-メトキシ)フェニル)-6-ホルミル-カルバゾール21.4gを得た。収率は74%であった。

【0011】iii. 第三段階反応；9-(4-(1-メトキシ)フェニル)-6-ホルミル-カルバゾールの

還元ビニル化

メカニカルスターラーと球管冷却管を取り付けた200mlの三つ口フラスコの中へ N_2 気流中、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、*n*-ブチリチウムの*n*-ヘキサン溶液を20ml入れ、攪拌下にヨウ化トリフェニルメチルホスホニウム3.7gを滴下し、室温で4時間攪拌を続けた。次いで、テトラヒドロフランに溶解させた2.0gを滴下させ、室温で12時間反応させた。反応終了後、蒸留水により未反応物を分解させ、エーテル抽出した。この操作を繰り返し行い、洗浄水が中性になったところで洗浄を終了させ、エーテル抽出し、 Na_2SO_4 で脱水させた。その後、エーテルを除去し、目的の9-(4-(1-メトキシ)フェニル)-6-ビニル-カルバゾール1.1gを得た。収率は54.1%であった。

【0012】iv. 第四段階反応；

(その1) ラジカル重合

9-(4-(1-メトキシ)フェニル)-6-ビニル-カルバゾール0.2g(0.7mmol)をトルエン1mlに溶解させ、重合開始剤としてAIBN2.43mg(0.01mmol)をガラス管に入れ *

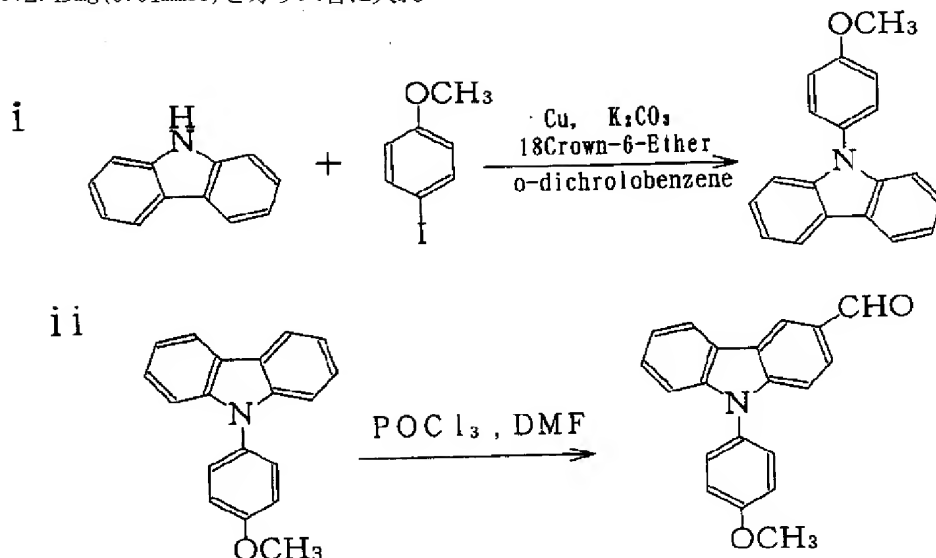
*た。このガラス管をドライアイス-メタノールバス中で冷却し、真空状態にした。窒素置換を3回行い、酸素を完全に除去した後、ガラス管を封管し、80℃で20時間振とうして反応させた。反応終了後、室温に戻し、その後氷冷した。開管した後、得られた溶液をメタノール中に投入し白色の沈殿物を得た。この沈殿物をジクロロメタンに溶解させ、メタノールで沈澱させた。この再沈澱を3回繰り返した後、ポリマー0.09gを得た。得られたポリマーは、m.p.79~91℃であり、そのNMRチャートは図1に示した。

【0013】(その2) カチオン重合

10mlのなす型フラスコに9-(4-(1-メトキシ)フェニル)-6-ビニル-カルバゾール0.2g(0.7mmol)、溶媒としてジクロロメタン2mlを入れた。このなす型フラスコにダブルゴム栓をし、完全に密封した後、ドライアイス-メタノールバスを用いて-50℃まで冷却した。その後1mlの注射針にごく少量の3フッ化ホウ素-ジエチルエーテルコンプレックスを入れ、ダブルゴム栓に突き刺し溶液中へ注入した。その後室温にまでゆっくりと戻した後、溶液をメタノール中に投入し白色の沈殿物を得た。この沈殿物をジクロロメタンに溶解させメタノールで沈澱させた。この再沈澱を3回繰り返してポリマー0.07gを得た。得られたポリマーは、m.p.82~92℃であった。

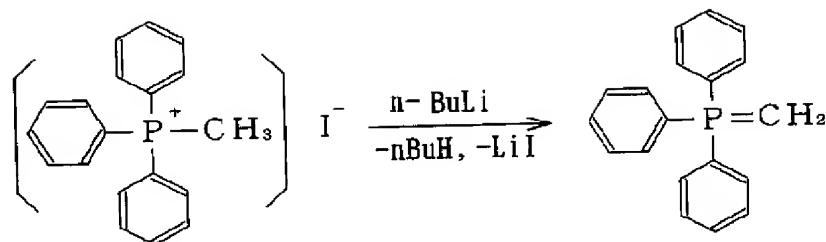
【0014】この合成方法における反応式を記すると、以下の通りとなる。

【化11】

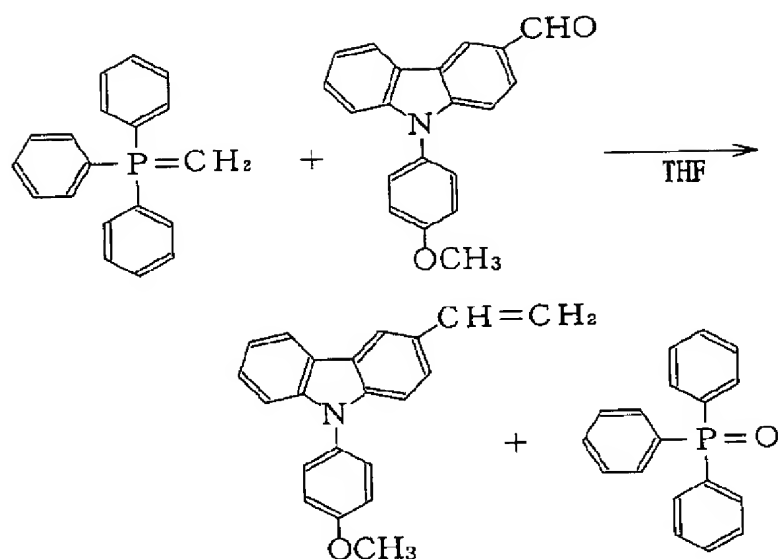


【化12】

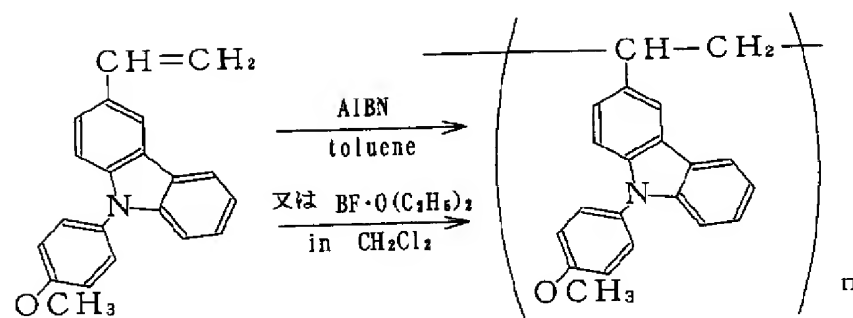
【化13】

iii-1¹³

iii-2



【化14】



【0015】

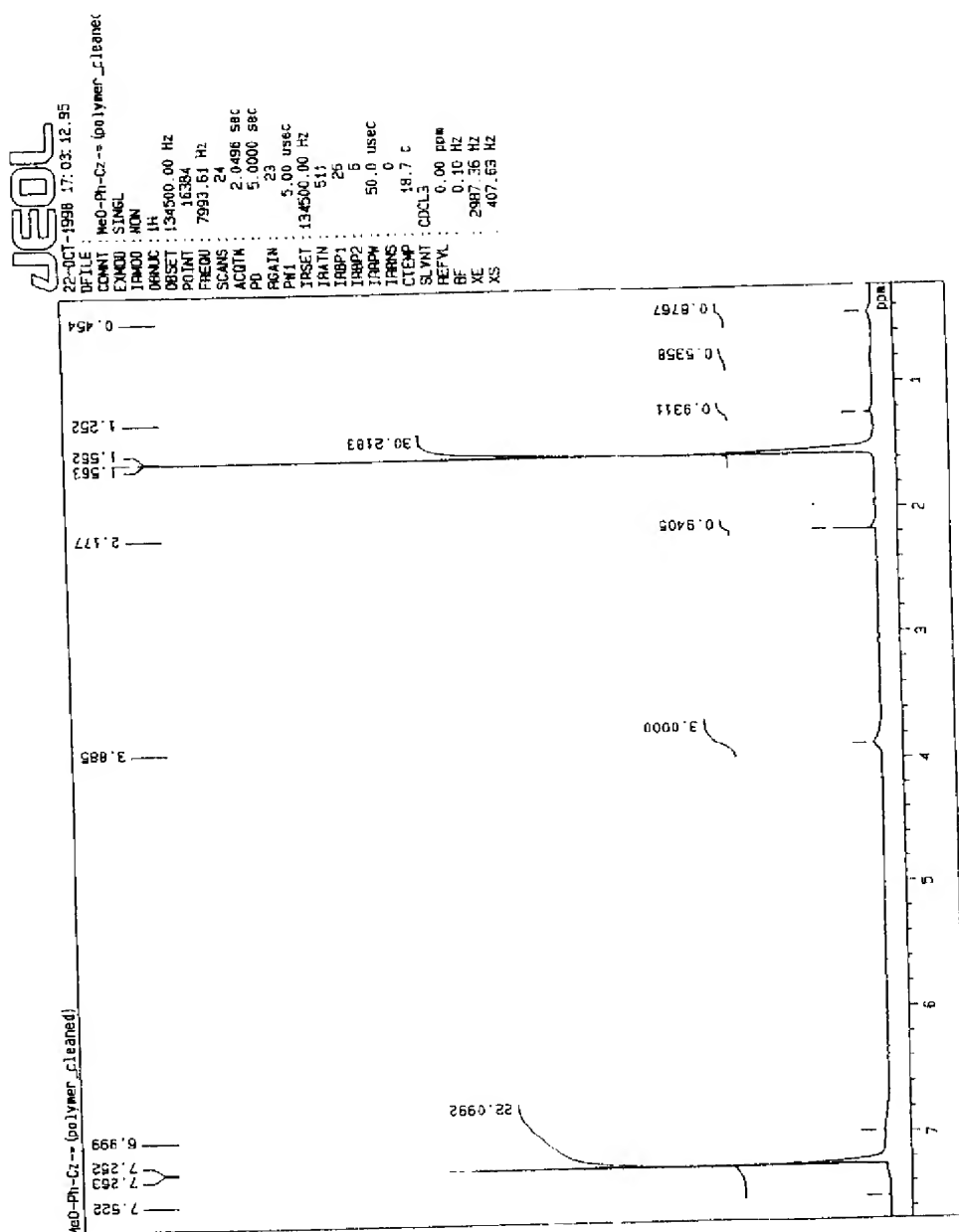
【発明の効果】以上説明したように本発明の新規な単量体は、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の他の単量体と共重合させる事により、従来のポリマーに比べて耐熱性を向上させ、適用温度域をより高温部まで増大させることができる。また、本発明の重合物は耐熱性及び電気特性に優れ、各種自動車用部品、照明器* 50

* 具等を始めとする電気部品、機能性高分子としての応用、さらには有機EL素子用材料への応用等多分野への利用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にて合成された¹H-NMR (CDC 13) チャートである。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C204 AB01 BB04 CB25 DB01 EB01
 FB17 GB04
 4J100 AQ06P BA05P BA29P BA31P
 CA01 JA28 JA32 JA43 JA46

DERWENT-ACC-NO: 2001-105415**DERWENT-WEEK:** 200112*COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: New monomers consisting of 9-(4-substituted phenyl)-6-vinylcarbazole derivatives are used for producing polymers used for e.g. organic electroluminescence elements

PATENT-ASSIGNEE: NAKAYA T[NAKAI] , TAIHO KOGYO CO LTD[TAIW]**PRIORITY-DATA:** 1999JP-0065200 (March 11, 1999)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000256319 A	September 19, 2000	N/A	009	C07D 209/86

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000256319A	N/A	1999JP-0065200	March 11, 1999

INT-CL (IPC): C07D209/86, C08F126/12**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP2000256319A**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - New monomers consisting of 9-(4-substituted phenyl)-6-vinylcarbazole derivatives are claimed.

DETAILED DESCRIPTION - The new monomers of formula (I).

R = -CH₃, -NH₂, -N(CH₃)₂, -OCH₃.

INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(1) new polymers of formula (II); and

(2) the preparation of (I) and (II).

$n = 10-10000$.

USE - (I) give, by copolymerization with other monomers such as ethylene, propylene, vinyl chloride, and vinyl acetate, copolymers having good characters. (I) are used as monomer materials for polymers (II) expected to be used to various parts for motorcars, electrical parts such as lighting equipment and others, functional high polymers, organic electroluminescent element materials, etc.

ADVANTAGE - Copolymers obtained from (I) and other monomers exhibit high heat resistance. Polymers (II) derived from (I) have good heat resistance and electrical characteristics.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: NEW MONOMER CONSIST SUBSTITUTE PHENYL
DERIVATIVE PRODUCE POLYMER ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

DERWENT-CLASS: A13 A41 E13 L03 X26

CPI-CODES: A01-D01; A04-D08; A12-E11; E06-D13; L03-C04A;

EPI-CODES: X26-D; X26-J;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code D011
D022 E100 G013 G100 H1 H141 H2 H201 H7 H715 H721
M210 M211 M212 M240 M282 M320 M412 M511 M520
M531 M540 M710 M904 M905 Q110 Q454 Specific
Compounds A2XJ5N

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code D011
D022 E100 G013 G100 H1 H100 H142 H2 H201 H7 H715
H721 M210 M212 M240 M281 M320 M412 M511 M520
M531 M540 M710 M904 M905 Q110 Q454 Specific
Compounds A2XJ6N

Chemical Indexing M3 *03* Fragmentation Code D011
D022 E100 G013 G100 H1 H141 H2 H201 H5 H541 H7
H715 H721 H8 M210 M211 M212 M240 M272 M281 M320
M412 M511 M520 M531 M540 M710 M904 M905 Q110
Q454 Specific Compounds A2XJ7N

Chemical Indexing M3 *04* Fragmentation Code D011
D022 E100 G013 G100 H1 H103 H142 H2 H201 H7 H715
H721 M210 M211 M212 M240 M273 M281 M282 M320
M412 M511 M520 M531 M540 M710 M904 M905 Q110
Q454 Specific Compounds A2XJ8N

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ; G0624 G0022
D01 D07 D12 D10 D25 D22 D33 D41 D51
D53 D58 D79 F08 F07 D11 D19 D18 D34
D76 D94 F09 F34 ; H0271 ; L9999 L2471 ;
L9999 L2299

Polymer Index [1.2] 018 ; ND08

Polymer Index [2.1] 018 ; H0022 H0011 ;
G0624 G0022 D01 D07 D12 D10 D25 D22
D33 D41 D51 D53 D58 D79 F08 F07 D11
D19 D18 D34 D76 D94 F09 F34 ; R00326
G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10
D51 D53 D58 D82 ; P1150

Polymer Index [2.2] 018 ; H0022 H0011 ;
G0624 G0022 D01 D07 D12 D10 D25 D22
D33 D41 D51 D53 D58 D79 F08 F07 D11
D19 D18 D34 D76 D94 F09 F34 ; R00964
G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10
D51 D53 D58 D83 ; P1150

Polymer Index [2.3] 018 ; H0022 H0011 ;
G0624 G0022 D01 D07 D12 D10 D25 D22
D33 D41 D51 D53 D58 D79 F08 F07 D11
D19 D18 D34 D76 D94 F09 F34 ; R00338
G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58
D69 D82 Cl 7A ; P1796

Polymer Index [2.4] 018 ; H0022 H0011 ;
G0624 G0022 D01 D07 D12 D10 D25 D22
D33 D41 D51 D53 D58 D79 F08 F07 D11
D19 D18 D34 D76 D94 F09 F34 ; R00835
G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53
D58 D63 D84 F41 F89

Polymer Index [2.5] 018 ; G0624 G0022
D01 D07 D12 D10 D25 D22 D33 D41 D51
D53 D58 D79 F08 F07 D11 D19 D18 D34
D76 D94 F09 F34 ; H0000

Polymer Index [2.6] 018 ; Q9999 Q7512 ;
Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999 Q9289
Q9212 ; Q9999 Q7330*R ; B9999 B4682
B4568 ; B9999 B3270 B3190

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-031126

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-078285